

10/5051-63  
(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

5051 163  
(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/076385 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 67/54**, 51/44, 51/46, 69/54, 57/07
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02186
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
4. März 2003 (04.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 11 273.8 13. März 2002 (13.03.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHRÖDER, Jürgen** [DE/DE]; Niedererdstr. 20, 67071 Ludwigshafen (DE). **MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim** [DE/DE]; Bahnhofstr. 82, 76297 Stutensee (DE). **SCHLIEPHAKE, Volker** [DE/DE]; Kaiser-Könrad-Str. 29, 67105 Schifferstadt (DE). **HAMMON, Ulrich** [DE/DE]; Kalmitstr. 8, 68163 Mannheim (DE). **DIEHL, Volker** [DE/DE]; Portugieserring 43, 67158 Ellerstadt (DE). **JÄGER, Ulrich** [DE/DE]; Gutenbergstr. 13, 67354 Römerberg (DE).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CLEANING PLATE COLUMNS USED FOR RECTIFYING LIQUIDS CONTAINING (METH)ACRYLIC ACID AND/OR THE ESTERS THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON BODENKOLONNEN, DIE ZUR REKTIFIKATIVEN BEHANDLUNG VON (METH) ACRYLSÄURE UND/ODER DEREN ESTER ENTHALTENDEN FLÜSSIGKEITEN VERWENDET WORDEN WAREN

(57) Abstract: Disclosed is a method for cleaning plate columns used for rectifying liquids containing (meth)acrylic compounds, according to which a basic liquid is transported from the top to the bottom of the plate column and a gas is fed through the column countercurrent to the basic liquid, the average differential pressure of the gas phase being at least 0.5 mbar/plate above all plates.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Reinigung von für Zwecke der Rektifikation von (Meth) acrylverbindungen enthaltenen Flüssigkeiten verwendeten Bodenkolonnen, bei dem man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische Flüssigkeit fördert und im Gegenstrom zur basischen Flüssigkeit ein Gas durch die Kolonne geführt wird, wobei der mittlere Gasphasendruck über alle Böden wenigstens 0,5 mbar/Boden beträgt.

WO 03/076385 A1

Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifikativen Behandlung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren

5

## Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifikativen Behandlung von (Meth)acryl-  
10 säure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren, bei dem man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische Flüssigkeit fördert.

(Meth)acrylsäure steht in dieser Schrift als verkürzte Schreib-  
15 weise für Acrylsäure oder Methacrylsäure. Sie und ihre Ester sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymerisaten, die beispielsweise als Klebstoffe Verwendung finden.

20 (Meth)acrylsäure selbst wird vornehmlich durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation der entsprechenden Alkene, Alkane bzw. der korrespondierenden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Aldehyde industriell hergestellt. Dabei wird jedoch keine reine (Meth)acrylsäure gebildet. Vielmehr entsteht ein Produktgasgemisch, aus wel-  
25 chem die (Meth)acrylsäure abgetrennt werden muß. Üblicherweise wird dazu die (Meth)acrylsäure in einem Lösungsmittel absorbiert und nachfolgend über verschiedene Rektifikationsstufen, gegebenenfalls unter Zusatz azeotroper Schleppmittel, vom Absorptionsmittel und darin neben (Meth)acrylsäure absorbiert enthaltenen  
30 NebenkompONENTEN abgetrennt. Alternativ kann das Produktgasgemisch auch fraktionierend kondensiert und das dabei gewonnene (Meth)acrylsäure enthaltende Kondensat rektifikativ aufgearbeitet werden.

35 Ester der (Meth)acrylsäure werden großtechnisch in der Regel durch direkte Veresterung von (Meth)acrylsäure mit Alkoholen, z.B. Alkanolen, in Gegenwart von starken Säuren und gegebenenfalls eines Schleppmittels zur Entfernung des Veresterungswassers oder durch Umesterung von (Meth)acrylsäureestern mit geeigneten  
40 Alkoholen, z.B. Alkanolen, hergestellt. Die Abtrennung des Ziel-esters aus dem Produktgemisch erfolgt üblicherweise ebenfalls vorwiegend rektifikativ (vgl. z.B. EP-A 10 33 359, DE-A 19 746 688, DE-A 19 536 179 und Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 1, Seiten 301 - 302).

45

Als Rektifikationskolonnen werden sowohl im Fall der vorgenannten rektifikativen Abtrennung der (Meth)acrylsäure als auch ihrer Ester in der Regel Bodenkolonnen, d.h. Kolonnen, die als Einbauten Böden enthalten, verwendet.

5

Die Böden einer Bodenkolonne sind sowohl für den in der Bodenkolonne aufsteigenden Dampf als auch für die in der Bodenkolonne rücklaufende Flüssigphase durchlässig gestaltet. Zwischen aufsteigendem Dampf und rücklaufender Flüssigphase findet ins-

- 10 besondere auf den Böden infolge des gestörten Gleichgewichts ein Wärme- und Stoffaustausch statt, der letztlich die in der Kolonne gewünschte Auftrennung bedingt.

- Nachteilig an der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure und/oder ihrer Ester ist, daß es sich bei der Rektifikation einerseits um ein thermisches Trennverfahren und bei den (Meth)acrylverbindungen andererseits um Verbindungen mit hohem Siedepunkt und gleichzeitig ausgeprägter Neigung zu radikalischer Polymerisation, insbesondere unter der Einwirkung von Wärme, handelt. Typische Rektifikationstemperaturen liegen in der Regel oberhalb von 100°C. Dies gilt auch für Rektifikationen unter vermindertem Druck.

- Somit sind die (Meth)acrylverbindungen bei Rektifikationen Temperaturbelastungen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte Polymerisation auslösen können. Die Bildung von unerwünschtem Polymerisatbelag, der im Extremfall die Bodenkolonne zu verstopfen und undurchlässig zu machen vermag, ist in der Regel die Folge. Zwar versucht man in der Praxis die unerwünschte radikalische Polymerisation durch Zusatz geeigneter Polymerisationsinhibitoren zu verhindern, doch ist auch damit eine vollständige Eliminierung der Polymerisatbildung nicht erreichbar. D.h., nach mehreren Wochen Laufzeit muß die Bodenkolonne in der Regel von Polymerisat befreit, d.h. gereinigt werden.

35

- Aus der DE-A 19 746 688, der DE-A 19 536 179 und der EP-A 10 33 359 ist ein Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifikativen Behandlung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren, bekannt, bei dem man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische Flüssigkeit fördert.

- Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß die mit ihr erzielte Reinigungsgeschwindigkeit nicht voll zu befriedigen vermag.

45 mag.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein verbessertes Reinigungsverfahren zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die  
5 zur rektifikativen Reinigung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren und bei dem man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische Flüssigkeit fördert, gefunden das dadurch gekennzeichnet ist, daß im Gegenstrom zur basischen Flüssigkeit ein Gas so durch die  
10 Bodenkolonne geführt wird, daß während der Reinigung der Unterschied zwischen dem Druck in der Gasphase unmittelbar unterhalb des untersten Bodens der Bodenkolonne und dem Druck in der Gasphase unmittelbar oberhalb des obersten Bodens der Bodenkolonne, geteilt durch die Anzahl der in der Kolonne befindlichen Böden,  
15 wenigstens 0,5, häufig 0,5 bis 6 mbar pro Boden beträgt.

Bevorzugt wird das Gas mit einer solchen Geschwindigkeit durch die Bodenkolonne geführt, daß der vorgenannte mittlere Druckverlust zwischen zwei aufeinanderfolgenden Trennböden 1 bis  
20 5 mbar und besonders bevorzugt 2 bis 4 mbar beträgt.

Bei den in der Bodenkolonne befindlichen Trennböden kann es sich z.B. um Dual-Flow-Böden, um Siebböden, um Ventilböden, um Thor-  
mann-Böden, um Tunnelböden und/oder um Glockenböden handeln.

25 Bei dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Bodenkolonne zu führenden Gas kann es sich im wesentlichen um jedwedes Gas handeln. Bevorzugt werden Stickstoff, Luft, mit Stickstoff verdünnte Luft und/oder Wasserdampf verwendet.

30 Zur Förderung des Gases können Verdichter (Kompressoren) und/oder Vakuumpumpen verwendet werden.

Als basische Flüssigkeiten können für das erfindungsgemäße Ver-  
35 fahren alle diejenigen eingesetzt werden, die auch die DE-A 19 746 688, die DE-A 19 536 179 und die EP-A 10 33 359 empfehlen.

Das sind im besonderen wäßrige Alkali- und/oder Erdalkali-  
40 hydroxid- und/oder -oxidlösungen, vor allem die wäßrigen Lösungen von NaOH, KOH und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . In der Regel weist dabei die wäßrige Lösung einen gelösten Salzgehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% auf.

45 Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird der vorgenannten basischen wäßrigen Alkalilösung im Verhältnis von > 0:1 bis 2:1 (Gewichtsverhältnis von Neutralsalz zu Hydroxid

und/oder Oxid) ein im wesentlichen ph-neutrales (bezogen auf seine wäßrige Lösung) Alkali- und/oder Erdalkalisalz zugesetzt. Hierfür eignen sich besonders die den hydroxidischen/oxidischen Verbindungen entsprechenden Sulfate, Acetate, Oxalate, Carbonate, 5 Hydrogensulfate, Hydrogencarbonate und/oder andere Salze. Durch einen solchen Zusatz läßt sich das Lösungsverhalten der basischen Lösung für das erfindungsgemäße Verfahren weiter verbessern.

Anstelle basischer wäßriger Lösungen können erfindungsgemäß aber 10 auch basisch reagierende polare organische Lösungsmittel wie Amine oder Amide, bevorzugt Acetamide, besonders bevorzugt Monoacetamid ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ) als basische Flüssigkeit eingesetzt werden. Weitere basische Flüssigkeiten die erfindungsgemäß eingesetzt werden können sind Monomethylacetamid ( $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)\text{H}$ ), Dimethyl- 15 acetamid ( $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ) sowie Dimethylformamid ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ).

Die Temperaturen, bei denen die erfindungsgemäße Spülung durchgeführt wird, werden im wesentlichen vom Siedepunkt der eingesetzten basischen Flüssigkeit bestimmt, da für alle genannten basischen 20 Flüssigkeiten gilt, daß ihr Lösevermögen mit steigender Temperatur zunimmt. Die optimale Einsatztemperatur für die wäßrigen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösungen liegt bei  $> 80^\circ\text{C}$  bis ca.  $115^\circ\text{C}$  bei Normaldruck, vorzugsweise bei  $90^\circ\text{C}$  bis  $110^\circ\text{C}$ . Für die beschriebenen Amide liegt die optimale Einsatztemperatur 25 jeweils 10 bis  $1^\circ\text{C}$  unterhalb des Siedepunktes dieser Substanzen. Wird als im Gegenstrom durch die Bodenkolonne geführtes Gas die Dampfphase der basischen Spülflüssigkeit selbst verwendet (z.B. Wasserdampf), liegt die Einsatztemperatur regelmäßig im Siedepunkt.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in regelmäßigen Zeitabständen wie auch nach Feststellung einer bestimmten Polymerisatbildung durchgeführt werden.

35 Die in der erfindungsgemäß zu reinigenden Bodenkolonne zuvor rektifikativ behandelten (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten können  $\geq 20$  Gew.-%, oder  $\geq 40$  Gew.-%, oder  $\geq 60$  Gew.-%, oder  $\geq 80$  Gew.-%, oder  $\geq 90$  Gew.-%, oder  $\geq 95$  Gew.-%, oder  $\geq 99$  Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder deren 40 Ester enthalten. Bei den Estern kann es sich dabei um die Ester mit Monohydroxy- und/oder Polyhydroxyalkoholen handeln.

Insbesondere umfassen die (Meth)acrylsäureester die Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkanolen ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis 45  $\text{C}_8$ -) und/oder Alkandiolen. Das sind vor allem Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacry-

lat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat, aber auch die Ester des Dimethylaminoethanols.

Zur möglichst weitgehenden Unterdrückung von Polymerisatbildung während der Rektifikation zugesetzte Polymerisationsinhibitoren sind z.B. Stabilisatoren wie Phenothiazin, Hydrochinonmonomethylether oder Hydrochinon.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Polymerisatbeseitigung einen geringeren Zeitaufwand erfordert. Im Endergebnis wird so eine kurze Unterbrechungsdauer des Rektifikationsverfahrens sowie eine vollständige Entfernung der Polymerisat-Niederschläge erreicht.

Vorab des erfindungsgemäßen Verfahrens und nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Bodenkolonie in fachmännischer Weise mit Wasser gespült. Dabei ist es wie beim erfindungsgemäßen Verfahren in gleicher Weise vorteilhaft im Gegenstrom zum Spülwasser ein Gas durch die Bodenkolonie zu fördern. Abschließend wird die Bodenkolonie getrocknet und weiterbetrieben.

Polymerisatbelag weist sich beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel durch einen zunehmenden Druckverlust beim Betrieb der Bodenkolonie aus.

Damit Bodenkolonnen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gut zu reinigen sind, sind sie in zweckmäßiger Weise mit einer Spülleitung ausgerüstet. Diese ermöglicht den Transport der basischen Spülflüssigkeit, die beispielsweise im Verdampfer der Kolonne erhitzt wird, zum Kopf der Kolonne. Üblicherweise wird die Spülflüssigkeit über die Rücklaufleitung der Rektifikationskolonne zugeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck, Überdruck oder bei reduziertem Druck durchgeführt werden.

Der Druck in der Gasphase "unmittelbar" unterhalb des untersten bzw. oberhalb des obersten Bodens der Bodenkolonie soll in dieser Schrift bedeuten, daß die Meßstelle nicht mehr als 15 cm unterhalb des untersten und wenigstens 25 cm oberhalb des obersten Bodens liegen soll. Die Druckmessung kann z.B. via offene Anbohrung erfolgen, bei der ein Meßumformer über einen Wandstutzen mit der Kolonne verbunden ist.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise kann selbstredend auch für Kolonnen angewendet werden, die andere Einbauten als Böden (z.B. Raschig Ringe, Pallringe oder Packungen) enthalten und in denen (Meth)acrylverbindungen haltige Flüssigkeiten rektifiziert wurden und/oder in denen aus (Meth)acrylmonomeren haltigen Dämpfen absorbiert wurde.

Es ist ferner auch dann anwendbar, wenn die entsprechende Kolonne im Verlauf einer Absorption von (Meth)acrylverbindungen aus der Gasphase mit Polymerisat verschmutzt worden war.

Insgesamt wird die Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens darauf zurückgeführt, daß sich unter den gegebenen Randbedingungen in der in der Kolonne von oben nach unten geführten Spülflüssigkeit Flüssigkeitsstrudel ausbilden, vor allem auf den Kolonnenböden, die die beschleunigte Reinigung bewirken.

#### Beispiel

In einer Bodenkolonne (Material: ein Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 entsprechend der Norm DIN EN 10020) mit 3,8 m Durchmesser und einer Länge von 32 m wurde aus der wie nachfolgend beschrieben zusammengesetzten Flüssigkeit (Zuflußmenge = 114 Tonnen/h) über die Zulaufleitung der Kolonne Acrylsäure rektifikativ abgetrennt.

Die Flüssigkeit enthielt:

	17 Gew.-%	Acrylsäure,
30	0,02 Gew.-%	Wasser,
	0,0015 Gew.-%	Acrolein,
	0,0015 Gew.-%	Acrylacrylat,
	0,01 Gew.-%	Furfural,
	0,027 Gew.-%	Essigsäure,
35	0,2 Gew.-%	Benzaldehyd,
	0,003 Gew.-%	Propionsäure,
	0,032 Gew.-%	Maleinsäureanhydrid,
	58 Gew.-%	Diphyl,
	17,0 Gew.-%	Dimethylphthalat,
40	3 Gew.-%	Acryloylpropionsäure und
	0,02 Gew.-%	Phenothiazin.

Die Bodenkolonne enthielt 45 Dual-Flow-Böden (Material: ein Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 entsprechend der Norm DIN EN 10020). 37 Böden befanden sich oberhalb der Zulaufstelle und 8 Böden befanden sich unterhalb der Zulaufstelle der die Acrylsäure enthaltenden Flüssigkeit. Die Dual-Flow-Böden oberhalb des

- Zulaufs wiesen Bohrlöcher des Durchmessers 25 mm und die Dual-Flow-Böden unterhalb des Zulaufs wiesen Bohrlöcher des Durchmessers 50 mm auf (jeweils innen gemessen). Die Acrylsäure haltige Flüssigkeit wurde in eine 99,6 gew.-%ige Acrylsäure, ein Gemisch aus den leichter als Acrylsäure siedenden Komponenten und ein Gemisch aus schwerer als Acrylsäure siedenden Komponenten, das weniger als 0,5 Gew.-% Acrylsäure enthielt, aufgetrennt. Der Abstand der Dual-Flow-Böden betrug über die gesamte Bodenkolonne homogen 400 mm. Die Temperatur am Kopf der Kolonne betrug 80°C, der Druck am Kolonnenkopf betrug 105 mbar und das Rücklaufverhältnis (ml Rücklaufflüssigkeit zu ml Flüssigkeitsentnahme) betrug 1,3. Die Temperatur am Sumpf der Kolonne betrug 193°C und der Druck am Kolonnensumpf lag bei 230 mbar. Der Rücklauf der Kolonne wurde mit Phenothiazin so stabilisiert, daß die über Seitenabzug (auf Boden 35, von unten gerechnet) entnommene 99,6 gew.-%ige Acrylsäure 250 Gew.-ppm PTZ enthielt. Das PTZ wurde in solchermaßen abgetrennter Acrylsäure gelöst (1,5 gew.-%ige Lösung) zugesetzt.
- Nach einer Laufzeit von 21 Tagen wurde die Rektifikationskolonne abgeschaltet, entleert und anschließend zwei Stunden mit Wasser der Temperatur 30°C gespült. Das Spülwasser wurde der Bodenkolonne über deren obere Rücklaufleitung im freien Fall zugeführt und über selbige im Kreis gepumpt (300 m<sup>3</sup>/l). Das gebrauchte Spülwasser wurde der Kolonne nach beendeter Spülung entnommen. Das darin enthaltene Diphyl/Dimethylphthalat-Gemisch konnte durch Wasserdampfdestillation rückgewonnen werden. Anschließend wurde die Bodenkolonne inspiziert.
- Im Bereich unterhalb des Seitenabzugs (insbesondere im Bereich von Boden 30 bis Boden 35) befanden sich ca. 250 kg Polymerisat. Das Polymerisat haftete sowohl auf den Böden (ca. 60 %) als auch an der Bodenunterseite (ca. 40 %).
- Anschließend wurde mit einer 5 gew.-%igen wäßrigen Natronlauge gespült. Die wäßrige Natronlauge wurde der Bodenkolonne über die Zulaufleitung im freien Fall zugeführt und über selbige im Kreis gepumpt (300 m<sup>3</sup>/h). Der Sumpfverdampfer der Bodenkolonne war dabei eingeschaltet, um die Temperatur der Natronlauge auf 90 bis 95°C einzustellen.
- Nach einer Stunde wurde der Zulauf (im freien Fall) auf die obere Rücklaufleitung umgestellt und die Natronlauge über selbige weitere sechs Stunden im Kreis gepumpt (300 m<sup>3</sup>/h). Während der Gesamtdauer der Natronlaugespülung wurden unterhalb des ersten Bodens 600 m<sup>3</sup>/h Umgebungstemperatur aufweisende Luft in die Kolonne geführt. Der mittlere Gasphasen-Differenzdruck über alle Böden be-



trug 2 mbar/Boden. Nach beendeter Spülung wurde die gebrauchte Spüllauge der Bodenkolonne entnommen. Das darin enthaltene Di-  
phyl/Dimethylphthalat-Gemisch konnte durch Wasserdampf-  
destillation rückgewonnen werden. Anschließend wurde die Boden-  
5 kolonne inspiziert. Das Polymerisat war bis auf geringfügige  
Restmengen (<5 kg) abgelöst.

#### Vergleichsbeispiel

10 Es wurde wie im Beispiel verfahren. Nach der Wasserspülung wurde  
die Rektifikationskolonne inspiziert. Im Bereich unterhalb des  
Seitenabzugs befanden sich ca. 200 kg Polymerisat. Das Polymeri-  
sat haftete sowohl auf den Böden (ca. 50 %) als auch an der Bo-  
denunterseite (ca. 50 %).

15

Anschließend wurde wie im Beispiel mit Natronlauge gespült, wobei  
jedoch auf eine Luftzufuhr verzichtet wurde. Der mittlere Gaspha-  
sen-Differenzdruck über alle Böden betrug  $\ll 0,5$  mbar/Boden. Nach  
beendeter Natronlaugespülung wurde die Rektifikationskolonne in-  
20 spiziert. Im Bereich unterhalb des Seitenabzugs befanden sich  
noch ca. 80 kg Polymerisat. Das Polymerisat befand sich sowohl  
auf den Böden (ca. 40 %) als auch an der Bodenunterseite (ca.  
60 %).

25 Anschließend wurde die Natronlaugespülung wie im Beispiel, d.h.  
mit Luftzufuhr, wiederholt. Der mittlere Gasphasendifferenzdruck  
über alle Böden betrug 2,2 mbar/Boden. Nach der zweiten Natron-  
laugespülung wurde die Bodenkolonne erneut inspiziert. Das Poly-  
merisat war bis auf geringfügige Restmengen (<5 kg) abgelöst.

30

Die Druckmessung erfolgte sowohl im Beispiel als auch im  
Vergleichsbeispiel jeweils 10 cm unterhalb des untersten bzw.  
30 cm oberhalb des obersten Bodens via offene Anbohrung (Abstand  
zur Oberkante der Anbohrung), wobei ein Meßumformer über einen  
35 Wandstutzen mit der Kolonne verbunden war.

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifi-  
5 kativen Behandlung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester  
enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren, bei dem  
man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische  
Flüssigkeit fördert, dadurch gekennzeichnet, daß im Gegen-  
strom zur basischen Flüssigkeit ein Gas so durch die Boden-  
10 kolonne geführt wird, daß während der Reinigung der Unter-  
schied zwischen dem Druck in der Gasphase unmittelbar unter-  
halb des untersten Bodens der Bodenkolonne und dem Druck in  
der Gasphase unmittelbar oberhalb des obersten Bodens der  
Bodenkolonne, geteilt durch die Anzahl der in der Kolonne be-  
15 findlichen Böden wenigstens 0,5 mbar pro Boden beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wäh-  
rend der Reinigung der Unterschied zwischen dem Druck in der  
Gasphase unmittelbar unterhalb des untersten Bodens der  
20 Bodenkolonne und dem Druck in der Gasphase unmittelbar ober-  
halb des obersten Bodens der Bodenkolonne, geteilt durch die  
Anzahl der in der Kolonne befindlichen Böden, 1 bis 5 mbar  
beträgt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wäh-  
rend der Reinigung der Unterschied zwischen dem Druck in der  
Gasphase unmittelbar unterhalb des untersten Bodens der  
Bodenkolonne und dem Druck in der Gasphase unmittelbar ober-  
halb des obersten Bodens der Bodenkolonne, geteilt durch die  
30 Anzahl der in der Kolonne befindlichen Böden, 2 bis 4 mbar  
beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als basische Flüssigkeit eine wäßrige Lösung  
35 von Natriumhydroxid verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das im Gegenstrom zur basischen Flüssigkeit  
durch die Bodenkolonne geführte Gas Luft ist.

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02186

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/54 C07C51/44 C07C51/46 C07C69/54 C07C57/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 51159 A (BASF AG ; NEUTZNER JOSEF (DE); HUEBINGER WOLFGANG (DE)) 19 July 2001 (2001-07-19) page 8, line 18-38 examples 1,2 -----	1-4

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 2003

Date of mailing of the international search report

01/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02186

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0151159	A	19-07-2001	DE	10000854 A1	19-07-2001
			AU	4050001 A	24-07-2001
			WO	0151159 A1	19-07-2001

---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/02186

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/54 C07C51/44 C07C51/46 C07C69/54 C07C57/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 51159 A (BASF AG ; NEUTZNER JOSEF (DE); HUEBINGER WOLFGANG (DE)) 19. Juli 2001 (2001-07-19) Seite 8, Zeile 18-38 Beispiele 1,2 -----	1-4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

PCT/03/02186

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)